



TITLE:

F中心蛍光における磁気円偏分光極度(III. 局在中心と無輻射遷移, 強結合電子・格子系の動的物性, 科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

大倉, 熙

---

CITATION:

大倉, 熙. F中心蛍光における磁気円偏分光極度(III. 局在中心と無輻射遷移, 強結合電子・格子系の動的物性, 科研費研究会報告). 物性研究 1982, 38(2): A22-A25

ISSUE DATE:

1982-05-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90604>

RIGHT:

代表の豊沢教授から今回の報告書は、総合研究に参加されなかった方々にも興味をもっていただくような読物としての advice があつたので、なるべくその趣旨にしたいと思う。これまでに行われてきた結晶中の不純物発光中心の磁気的性質の研究は、主に光吸収における MCD の測定によるものが多く、本研究における螢光過程での磁気的効果の研究例はまれであつた。その一因は、研究の方法論が樹立されてなかつたとの事情にあるかも知れない。我々には、F 中心という最も簡単な系を建い、その螢光における magnetic circular polarization (MCP) の研究を行ない、螢光の始状態である relaxed excited state (RES) の磁気的性質を明らかにするとともに、光学的サイクルにおける spin-flipping 過程の研究を行つてきた。

F 中心の MCP の実験は、70 年初頭に Cornell 大学の Fitchen<sup>1)</sup> UC, Berkeley の Mollenauer<sup>2)</sup> によりはじめられ、Ham<sup>3)</sup> の理論が用意されるなど、主としてアメリカで開始されたものであるが、研究成果は未完成であつた。我々には 77 年頃より本格的に取り組んだのであるが、幸にして研究目的の一応の達成点に到着したものと存している。

F 中心の RES は、2s-2p の擬縮退系の pseudo-Jahn-Teller 効果と、縮退した 2p 状態による典型的な J-T 効果の共存する系として把握されている。<sup>4)</sup> このような物理的性格をもち発光中心系は、他の擬縮退系、分子系などにも数多くその例をみることが出来る。したがつて、F 中心における研究の樹立がこれらの系への適用の可能性を示唆するものとなれば幸である。

1° MCP は、磁場印加中に生ずる F 中心 螢光強度の右回り、左回り成分を  $I_{\sigma+}$ ,  $I_{\sigma-}$  としたとき、 $(I_{\sigma+} - I_{\sigma-}) / (I_{\sigma+} + I_{\sigma-})$  として定義される。<sup>5)</sup> MCP は、F 中心励起光の photon energy ( $E_{ph}$ ) にもよるがその偏光〔直線、右回り、左回りの円偏光を  $\pi$ ,  $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$  と略称して表わす〕に依存する。MCP はまた、励起偏光度を fix したとき、円偏光 ( $\sigma_+$  と  $\sigma_-$ ) を異なる角速度で交番したときにおいても差異を生ずる。以上を加味して又 MCP を  $\Delta_{MCP}^{\sigma}(\omega; T)$  として表すことにする。T は温度である。以下 MCP に関してなされた実験結果を系統的に記載し、それらから決定される物理量を underline で示めし、その解釈について紹介する。

## 2° $\Delta_{MCP}^{\sigma}(0;0)$ の印加磁場 ( $H_0$ ) 依存性

MCP は、磁場 ( $H_0$ ) の増加に比例して減少する反磁性成分 ( $\Delta_d$ ) と、RES における スピン分極度 ( $P^*$ ) に比例する常磁性成分 ( $\Delta_p$ ) との和であらうとせ、対称性の議論から、直線偏光励起のさいは、 $\Delta_d$  のみか、 $\sigma_+$  と  $\sigma_-$  偏光励起のさいは、 $\Delta_d$  に  $\Delta_p$  がそれぞれ  $\pm$  と offset した形になることが厳密に導出できる。<sup>6)</sup> Fig. 1 は MCP の 4.2 K での  $H_0$  依存性を示すものであつか、<sup>7)</sup> 強磁場下での予測が実現しているのを明らかにみることが出来る。これにより  $\Delta_d$  と  $\Delta_p$  が正確に分離できて、以下の実験解析に貢献することとなる。

このような励起偏光度のちがいはる MCP の  $H_0$  依存性のちがいは、Mollenauer<sup>2)</sup>、そしてついで Baldacchini (Roma)<sup>7)</sup> によつて測定されたところであるが、彼等はいかにその解釈を

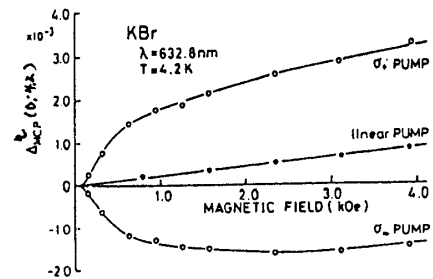


Fig. 1

下すことができず, "anomalous effect" の名を冠していた。上記の解釈は, Imanaka et al.<sup>6)</sup> によるものである。

$\Delta d$  の解析からは, RES における 2p 軌道の orbital g-factor を決定することができる。半古典的な Bogan-Fitcher モデルからの解析では,  $g_{orb}$  は 0.1 の大きさであったが,<sup>1)</sup> vibronic scheme<sup>2)</sup>での解析では 1 に近い値が算出された。<sup>6), 9)</sup> これは, vibronic scheme<sup>2)</sup>で, いわゆる Ham 効果<sup>1)</sup>が有効に除去されたことを物語ったものである。

$\Delta p$  の data から, 比例定数の  $F_p$  が既知であれば,<sup>9)</sup>  $P^*$  を求めることができる。我々は,  $F_p$  の値も, MCP に関するすべての data を説明できるように, 実験 data のうちから決定することをこころみた。(3°, 4° 参照) したがって  $P^*$  に関する議論は, 4° まで延期しよう。

次に, Baldacchini<sup>10)</sup> によって測定されたかなり強磁場での data を Fig. 2 に紹介する。 $\Delta d$  における直線からのズレの方向から, 我々は RES における spin-orbit 相互作用定数 ( $\lambda_{RES}$ ) の符号が負値をとるとの判断を下している。

最後に, Fig. 1 に示すような低磁場域での MCP の挙動について考察する。この特性は, Fig. 3 に示すように  $E_{ph}$  についてのちがいを生じている。Imanaka et al. はこの効果が 基底 (GS) 及び RES での hyperfine fields とするものとの観点から, 現象論的に説明することの検討を行っている。<sup>11)</sup>

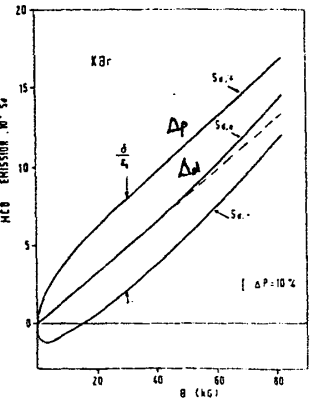


Fig. 2. MCP versus  $H_0$ . From ref. 10.

### 3° $\Delta_{MCP}^2(0; T)$ の温度依存性

2° で求められた  $\Delta_{MCP}^2(0)$  の温度依存性を Fig. 4 に示す。<sup>12)</sup> 低温度域では RES の スピン格子緩和時間 ( $T_1^*$ ) が, RES の radiative life time の  $\tau$  より長いので, RES は非定常状態にあるので  $\Delta_{MCP}^2$  に差異を生ずるが, 温度が上がって,  $\tau > T_1^*$  となれば 平衡状態に達するので  $\Delta_P^2 = \Delta d^2$  となる。

Fig. 4 の  $\Delta_{MCP}^2(T)$  の挙動は, この事情を反映するものとして説明できる。解析の詳細は省略するが, 7 K 以上の  $\Delta_{MCP}^2(T)$  の解析から  $L(T) \equiv [\tau/2\epsilon_c T_1^*]$  なる量が決定される。 $\epsilon_c$  は  $\pi$  pumping のときの 全スピン混合パラメータ である。[4° 参照]  $L(T)$  をプロットしたのが Fig. 5 である。図中実線は  $L(T) \equiv AT + BT^9$  の実験式である。 $L(T)$  は  $(T_1^*)^{-1}$  が 7 K 以上で  $T^9$ -依存性をとるとは, RES でのスピン格子緩和は, 結晶場の phonon modulation (Raman 過程) によって生じていることを示唆するものである。因に, Fig. 1 の hyperfine fields の有効な低磁場域でも  $T^9$ -依存性が成立

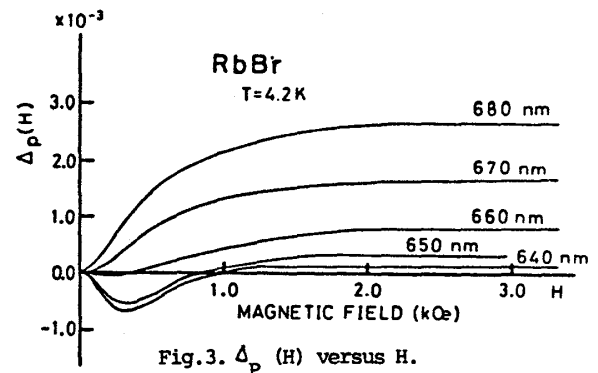


Fig. 3.  $\Delta_p(H)$  versus  $H$ .

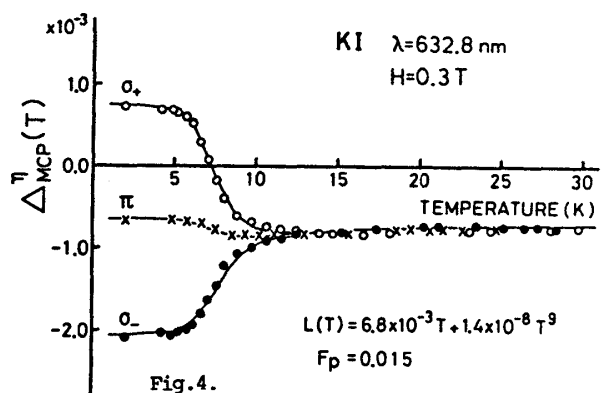


Fig. 4.

していることが確かめられた。さらに、A, B 定数の大きさがGSのそれと比較して $10^4$ も大きくなっている事実は、dynamical J-T効果の当然の解釈として評価される。<sup>13)</sup>

Fig. 4中の実線は、 $\Delta_{MCP}^2(0;T)$ の理論曲線である。理論特性は、 $F_p$ の値に依存する。best-fit の $F_p$ を求めると、KBrで0.005, KIで0.015とかなり小さい値が決定された。<sup>5)</sup>

$F_p$ から $\lambda_{RES}$ の値が決定されるが、KIにおいて $\sim 3$  meV以下という小さい値がみつとられた。

なお、Iwahana et al.<sup>14)</sup>は $\Delta_d(T)$ の一般的理論式を導いている。

#### 4° $\Delta_p(\omega;0)$ の $\omega$ -依存性

励起円偏光を $\omega$ なる角周波数で $\sigma_+$ ,  $\sigma_-$ と交番変調したさいに生ずるMCP信号をanalyzerにおける $(\lambda/4)$ 板を $\sigma_+$ 又は $\sigma_-$ に固定して測定した場合のMCP強度を $MCP(\omega;\pm)$ と定義する。

これは $MCP(\omega;\pm) = -(GH_0 \pm F_p) P^*(\omega)$ なる関係があることが、導出される。ここで $G$ は定数である。したがって $[MCP(\omega;-) - MCP(\omega;+)]$ から $\Delta_p(\omega) = F_p P^*(\omega)$ を求めることができる。

$P^*(\omega)$ は円偏光変調のさいに生ずるRESでの $P^*$ であるが、その理論式は、Fig. 6に示すようなF中心のoptical pumping cycleのモデルに基づき、GS及びRESでのスピン分極度に対するrate equationsの特殊解から求めることができる。<sup>9)</sup> 因に、 $\omega=0$ での定常解が2°で用いた $P^*$ の式となる。 $P^*(\omega)$ はcycle中の各stageでのspin-mixing パラメータの $\varepsilon$ 'sの関数として表はされる。物理的には、 $\varepsilon$ 'sの大きさは各stageでの $\lambda$ 'sの大きさに依存している。

3°で示したように $\lambda_{RES}$ はURESのときより小さいので、無輻射遷移過程(NRT)における $\lambda$ も小さいものと考えられる。したがって、 $\varepsilon$ 'sは、URESでの値に優先的に支配される。Winneckerらは、MCDの解析のためにURESにおける $\varepsilon$ の値を見積り、その値がGSでのスピン準位の $m_s = \pm(1/2)$ に依存すること、 $\varepsilon_+$ ,  $\varepsilon_-$ の値を理論的に導出した。<sup>15)</sup> 本稿では、 $\varepsilon_{\pm}$ における非対称性を強調するため $\delta\varepsilon \equiv \varepsilon_- - \varepsilon_+$ ,  $\varepsilon_0 = 1/2(\varepsilon_+ + \varepsilon_-)$ なるパラメータを用いることにする。

このようにして求めた $\Delta_p(\omega;0)$ の $\omega$ -依存性は、Fig. 7(a)(b)に示すように $E_{ph}$ に依存している。

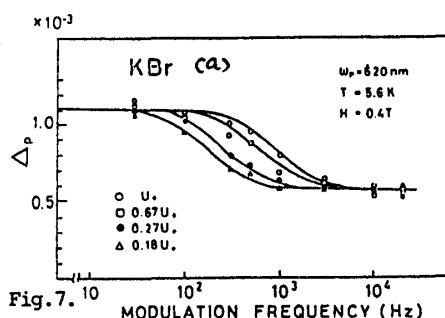
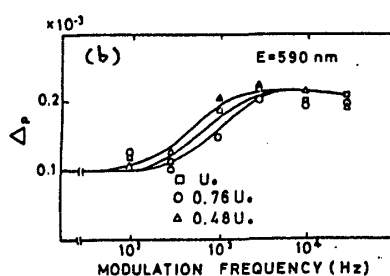


Fig. 7. 10 MODULATION FREQUENCY (Hz)



F bandの両側の $E_{ph}$ で $\omega$ -依存性が逆転を示すことに注意。

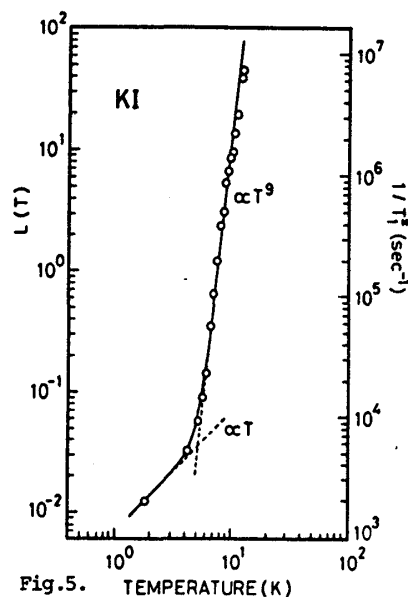


Fig. 5. TEMPERATURE (K)

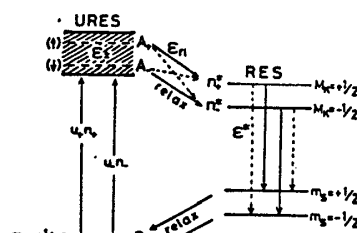


Fig. 6.

また、この特性の解析を、 $\delta\varepsilon$ とdichroic differential absorption (PS)の符号が $E_{ph}$ とともに変化する事柄を取り入れて行ない、 $F_p$ の下限と上限の見積

を  $4 \times 10^{-3} < |F_p| < 5 \times 10^{-3}$  とした。この値は  $3^\circ$  のまゝと矛盾しない。ついで  $E_{ph}$  の  $E_{ph}$  依存性を決定したのち、 $E_{rel} \approx 0$  としたさいの  $\delta E$  の  $E_{ph}$  依存性を実験的に明らかにした。F 中心の吸収バンドより高いエネルギーの励起で  $\delta E$  は  $\delta E \approx 0$  となることがつみじけられた。

## 5° MCP の microwave-induced transition による ESR の光学的検出

4° のバネよろに  $\Delta p(\omega)$  ( $\omega$  は 0 を含む) は  $P^*$  に比例するので、 $P^*(\omega)$  の光吸収マイクログ波吸収ならぬ electron spin resonance (ESR) が、GS 及び RES に対して光学的に検出することが可能となる。Imanaka et al. はこの可能性を、9.4 GHz で確認したが、最近 Akiyama et al. は、50 GHz を採用して、超電導磁石の下で、Fig. 8 に示すような GS 及び RES の ESR trace の測定結果を報告した。両 lines はよく分離されており、 $g$  値、半値巾は、他の方法から得た値と一致している。

ついで、ESR 信号強度のマイクログ波パワー依存性、励起レーザーパワー依存性、 $E_{ph}$  依存性などの測定を行なう。これらの依存性が、Fig. 6 の cycle において、GS 及び RES での ESR 遷移過程を入れこみ導出した ESR 信号強度の式を用いて、定性的ではあるが矛盾なく説明しうることを示めた。

ESR trace は、F 中心濃度とともに変化を生ずる。この方面の研究者にしても有望な研究分野となるものと考へられる。

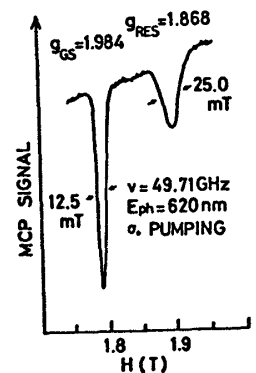


Fig. 8. ESR traces for GS and RES via FSR microwave-induced change in MCP.

## 6° 結論

序論でのバネことを一つのまとめは、F 中心の optical pumping cycle 中にみられる光学的および熱的な spin flipping が、DRES 及び RES の磁気的性質に根拠していることを明らかにした点にある。RES における磁気的性質は、RES における非磁気的性質と矛盾なく説明するべきである。後者については、Kayanuma-Toyozawa の vibronic 理論<sup>4)</sup>をもとに Imanaka et al. Iwahana et al.<sup>8)</sup> による努力が傾注されてきて、 $\pi$ , Stark 分極度、一軸性応力効果を矛盾なく説明できる RES の vibronic scheme の構築が、完成期に入っているとの印象をもつものである。

磁気的効果の研究は、当初 ESR による  $g$ -shift を vibronic scheme の枠内で説明し、 $F_p$ ,  $\lambda_{RES}$  の値をきめていたのであるが、この値は、本講で示した値より大きく含みちがいを示している。<sup>5,7,10)</sup> この原因の定性的な説明は、別論文にゆづるとしても、F 中心の RES のような  $2S, 2P$  の擬縮退系においては、 $\lambda$ ,  $F_p$  の決定は慎重にすべきものと考えている。次の研究 step は、 $F_p$ ,  $\lambda_{RES}$  の値が何故小さかったかということと、NRT 及び RES の励起状態の磁気的性質の実験的証明から半かけねがらなうと考へている。

- References: (1) Fontana-Fitchen: Phys. Rev. Lett. **23** (1969) 1497. (2) Baldacchini-Mollenauer: preprint (1972). (3) Ham-Grevsmuhl: Phys. Rev. **B8** (1973) 2945. (4) Kayanuma-Toyozawa: J. Phys. Soc. Jpn. **40** (1976) 355. (5) Imanaka et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **44** (1978) 1632. (6) Imanaka et al.: Solid State Commun. **27** (1978) 1009. (7) Baldacchini et al.: Phys. Rev. **B16** (1977) 5570. (8) Iwahana et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **47** (1979) 599. (9) Ohkura et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **49** (1980) 2296. (10) Balacchini et al.: Phys. Rev. **B19** (1979) 1283. (11) Iwahana et al. to be publ. (12) Iwahana et al. J. Phys. Soc. Jpn. (in print). (14) Iwahana et al. Solid State Commun. (in print). (15) Winnacker et al.: Z. Phys. **B26** (1977) 97. (16) Ohkura et al. to be sub. to J. Phys. Soc. Jpn. (17) Imanaka et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **45** (1978) 2041. (18) Akiyama et al.: to be sub. to J. Phys. Soc. Jpn. (19) Akiyama et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **50** (1981) 3427.